

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДКИ

*М.М.Залётина, А.И.Иванова, Е.К.Иванова, Е.В.Рыбакова**

Эколого-аналитическая ассоциация "Экоаналитика"

119899, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химфак

e-mail: julia@analyt.chem.msu.ru

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова химический факультет*

119899, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химфак

Поступила в редакцию 5 марта 2001г.

Описаны результаты исследований, направленных на разработку составов и технологии изготовления комплекта стандартных образцов растворов уксусного альдегида, метилового и этилового эфиров уксусной кислоты, пропанола-1, бутанола-1, метанола, изоамилового, изопропилового и изобутилового спиртов в водно-спиртовой смеси (40% по объему этилового спирта). Образцы прошли государственную метрологическую экспертизу и внесены в Реестр утвержденных типов государственных стандартных образцов как стандартные образцы состава раствора этанола в воде «ЭТАХРОМ» (комплект В1-В3) №7796-2000.

Залётина Мария Михайловна- кандидат химических наук, генеральный директор Эколого-аналитической ассоциации «Экоаналитика».

Область научных интересов: методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов, стандартные образцы, тест-системы для анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов.

Автор 58 печатных работ.

Иванова Анна Ивановна- старший инженер Эколого-аналитической ассоциации «Экоаналитика».

Область научных интересов: стандартные образцы для анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов.

Иванова Елена Константиновна- кандидат химических наук, доцент, начальник производственного отдела Эколого-аналитической ассоциации «Экоаналитика».

Область научных интересов: методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов, стандартные образцы, тест-системы для анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов.

Автор более 100 печатных работ.

Рыбакова Елена Викторовна- аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ.

Область научных интересов: хроматографические методы анализа, методы анализа пищевых продуктов.

Автор 3 печатных работ.

По официальным данным, за 1998 год от употребления некачественных или фальсифицированных спиртных напитков в России погибло более 27 тысяч человек. По данным Центра по лечению острых отравлений НИИ скорой помощи им. Склифосовского, около 45 % случаев острых отравлений связано с приемом этилового спирта и его суррогатов [1]. Поэтому одной из важнейших составляющих обеспечения безопасности и качества алкогольной продукции являются ее сертификационные испытания.

В настоящее время для целей сертификации водочной продукции используются ГОСТ 5363-93 "Водка. Правила приемки и методы анализа" и ГОСТ 30536-97 "Водка и спирт этиловый. Газо-

хроматографический метод определения токсичных микропримесей". Согласно ГОСТ 30536-97 водки по физико-химическим показателям должны соответствовать нормативам по содержанию уксусного альдегида, метилового эфира уксусной кислоты, этилового эфира уксусной кислоты, пропанола-1, бутанола-1, изобутилового спирта, изоамилового спирта и метанола. Введенный в действие 22 октября 1999 года новый ГОСТ 51355-99 "Водки и водки особые. Общие технические условия" нормирует также содержание изопропилового спирта, значительно снижающего качество спирта, а следовательно, и водки [2].

Важнейшей характеристикой контроля качества алкогольной продукции является достовер-

ность результатов сертификационных испытаний. Для целей контроля, к числу которых относятся сертификационные испытания, допускается применение только средств измерений, типы которых утверждены Госстандартом России. Это требование распространяется и на стандартные образцы (СО) состава.

Стандартные образцы могут быть аттестованы по процедуре приготовления или при помощи межлабораторных сравнительных испытаний. Второй метод используется, как правило, для аттестации твердых образцов на естественной основе, при производстве которых процедура приготовления вносит большие погрешности, связанные с недостаточным обеспечением однородности аттестуемого материала. Однако использование для аттестации данных межлабораторных испытаний, полученных с помощью тех же методов, погрешности которых предполагается контролировать, не позволяет выполнить одно из важнейших метрологических требований, а именно: погрешность аттестованных значений стандартного образца не должна превышать одной трети погрешности значений нормированных характеристик, контролируемых с помощью методики анализа. В тех случаях, когда можно использовать процедуру приготовления для создания стандартных образцов состава пищевых продуктов, такая возможность должна быть использована. Это относится и к стандартным образцам состава водки, представляющей собой однородный водно-спиртовой раствор.

Мы не видим необходимости введения в число аттестованных характеристик стандартных образцов состава водки токсичных элементов, регламентируемых [3], поскольку спиртовые растворы являются достаточно удобной основой для использования однокомпонентных стандартных образцов состава растворов токсичных элементов, широко применяемых для целей сертификации пищевых продуктов и продовольственного сырья и имеющих погрешности аттестованных значений, не превышающие 1 %.

Есть и еще один важный аспект разработки стандартных образцов для контроля состава водки. Он связан с низкими значениями аттестуемых характеристик и высокой летучестью СО, делающими невозможными какие бы то ни было процедуры с готовыми стандартными образцами, не искажающие значений аттестованных характеристик, включая процедуру разбавления. Из этого следует, что для обеспечения одного из назначений СО - градуировки приборов - СО состава водки должны выпускаться комплектами

минимум из трех ампул, содержащих растворы нормируемых веществ в различных концентрациях.

Сибирским научно-исследовательским и проектно-технологическим институтом переработки сельскохозяйственной продукции выпускаются государственные стандартные образцы ГСО 7482-98 состава водки из спирта "Экстра" и ГСО 7481-98 состава водки из спирта "Люкс". Установленное содержание основных примесей в выпускаемых ГСО, наверное, свидетельствует, как утверждают авторы(4), о высоком качестве выпускаемых на ОАО "ВИНАП" водок, на основе которых разработаны ГСО. Однако данные СО не выполняют своего назначения для контроля точности выполнения измерений и градуировки приборов, поскольку аттестованы с помощью межлабораторных испытаний и являются единичными образцами.

Работа по созданию комплекта государственных стандартных образцов состава водки была выполнена Эколого-аналитической ассоциацией "Экоаналитика" (г. Москва) и ОАО "Исток" (г. Беслан).

По нашему мнению, СО могут быть приготовлены добавлением навесок контролируемых веществ в 40 % раствор этилового спирта в воде. Такой состав полностью моделирует состав водок, подвергающихся контрольным испытаниям на содержание соответствующих примесей. Такая процедура позволяет использовать для приготовления материала СО наиболее точный метод - гравиметрический. При этом большое значение имеют чистота исходного спирта и добавляемых веществ. Чистоту исходных веществ контролировали по температуре кипения и хроматографически. Предварительно уксусный альдегид, метиловый эфир уксусной кислоты, пропанол-1, бутанол-1, изопропиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты были перегнаны над оксидом кальция.

Наши исследования показали, что уксусный альдегид (по ГОСТ 9585-77), метиловый эфир уксусной кислоты ХЧ (по ТУ 6-09-300-87), метанол (метанол-яд для хроматографии по ТУ 6-09-1709-77), пропанол-1 для хроматографии (по ТУ 6-09-783-76), бутанол-1 (для хроматографии по ТУ 6-09-4708-77), изопропиловый (по ТУ 6-09-402-87), изобутиловый (по ГОСТ 6016-77) и изоамиловый (по ГОСТ 5830-79) спирты, предполагаемые для использования в качестве исходных веществ для приготовления материала СО, являются недостаточно чистыми для применения в качестве аттестуемых компонентов. Для очистки

этих веществ нами был использован метод препаративной газовой хроматографии. Очистка реагентов производилась на приборе ПАХВ-08, снабженном набивными колонками длиной 4 м и диаметром 8 мм, заполненными Хроматоном N с 15 % Carbowax 6000. Условия хроматографирования: скорость газа-носителя (бескислородный азот или аргон) - 80-150 см³/мин. температура колонки 50-60°С. температура испарителя 250°С. Регистрацию компонентов осуществляли с помощью катарометра. Охлаждение ловушек проводили жидким воздухом.

В табл. 1 приведены данные о массовых долях аттестуемых компонентов в очищенных исходных веществах.

Таблица 1

Массовые доли основного компонента в очищенных веществах, использованных для приготовления материала стандартных образцов

Исходное вещество	Массовая доля основного вещества (%)
Уксусный альдегид	99,5
Этиловый эфир уксусной кислоты (ГСО 3313-85)	99,85
Метиловый эфир уксусной кислоты	99,3
Метанол	99,8
Пропанол-1	99,7
Бутанол-1	99,7
Изопропиловый спирт	99,4
Изобутиловый спирт	99,5
Изоамиловый спирт	99,2

Чистота использовавшегося в качестве растворителя этилового спирта была подтверждена хроматографически. Проверка проводилась на газо-

вом хроматографе фирмы FISON GC-8130 с пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях:

- колонка HP-INNOWAX 60 м x 0.53 мм x 0.23 мкм;
- скорость потока 1 мл/мин;
- температура детектора 260°С;
- температура испарителя 180°С;
- объем пробы 1 мкл;

- чувствительность детектора к уксусному альдегиду 0.1 мг/дм³, метиловому эфиру уксусной кислоты 0.1 мг/дм³, этиловому эфиру уксусной кислоты 0.1 мг/дм³, пропанолу-1 0.1 мг/дм³, бутанолу-1 0.1 мг/дм³, изопропиловому спирту 0.1 мг/дм³, изобутиловому спирту 0.1 мг/дм³, изоамиловому спирту 0.1 мг/дм³, метанолу 0.0001 %.

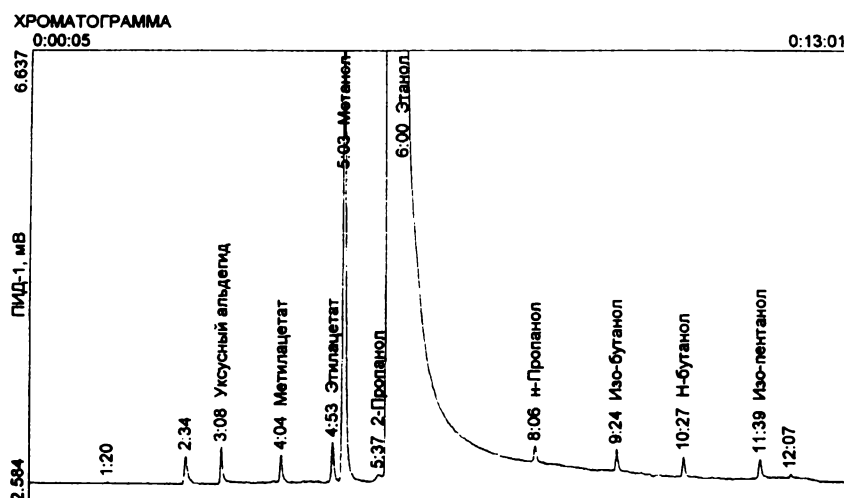
Наши исследования показали, что этиловый спирт, использованный в качестве растворителя, содержит нормируемые примеси в количествах ниже пределов обнаружения метода анализа. Ненормированные примеси в исходном этиловом спирте обнаружены не были.

На рисунке приведена хроматограмма материала одного из стандартных образцов, входящих в комплект.

Головной СО готовили методом смешивания. Растворы отдельных СО, входящих в комплект, готовили способом последовательных разведений.

Материал представляет собой раствор уксусного альдегида, метилового и этилового эфиров уксусной кислоты, пропанола-1, бутанола, метанола, изоамилового, изопропилового и изобутилового спиртов в водно-спиртовой смеси (40 % по объему этилового спирта). В качестве аттестуемых компонентов раствора были использованы:

- ГСО 3313-85 состава этилового эфира уксус-



Хроматограмма стандартного образца водки

ной кислоты. Аттестованное значение основного вещества в ГСО составляет 99,85 %. Границы интервала абсолютной погрешности аттестованного значения с вероятностью 0,95 составляют $\pm 0,03$ %:

- пропанол-1, бутанол-1, метанол, изопропиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты, аттестованные на массовую долю основного вещества:

- метиловый эфир уксусной кислоты и уксусный альдегид (аттестационный анализ выполнен для водно-спиртовых растворов (40 % по объёму этилового спирта)).

Методики выполнения измерений массовой доли пропанола-1, бутанола-1, метанола, изопропилового, изобутилового и изоамилового спиртов, массовой концентрации уксусного альдегида и метилового эфира уксусной кислоты в водно-спиртовой смеси (40 % по объёму этилового спирта) прошли аттестацию в Уральском НИИ метрологии Госстандарта России.

Методика выполнения измерений массовой доли пропанола-1, бутанола-1, метанола, изопропилового, изобутилового и изоамилового спиртов основана на методе косвенного кислотно-основного титрования. Передача размера единицы осуществляется на основе применения ГСО калия фталевокислого (ГСО 2219-81) – стандартного образца состава исходного химического вещества 1-го разряда. СО состава калия фталевокислого аттестован на массовую долю основного вещества. Погрешность аттестованного значения ГСО с вероятностью 0,95 не превышает 0,03 %. Диапазон измерения массовой доли пропанола-1, бутанола-1, метанола, изопропилового, изобутилового и изоамилового спиртов по МВИ составляет от 99 до 100 %. Границы интервала возможной относительной погрешности результата анализа с вероятностью 0,95 равны $\pm 1,5$ % при выполнении двух параллельных определений.

Аттестованные значения уксусного альдегида и метилового эфира уксусной кислоты в СО получали путём двух последовательных разведений головных растворов.

Методики выполнения измерений массовой концентрации уксусного альдегида и метилового эфира уксусной кислоты в водно-спиртовой смеси (40 % по объёму этилового спирта) основаны на методе обратного окислительно-восстановительного титрования (для уксусного альдегида) и на методе обратного кислотно-основного титрования (для метилового эфира уксусной кислоты). Передача размера единицы осуществляется на основе применения стандартных образ-

цов состава исходных химических веществ 1-го разряда: ГСО калия двуххромовокислого (ГСО 2215-81) – (для уксусного альдегида) и ГСО калия фталевокислого (ГСО 2219-81) – (для метилового эфира уксусной кислоты). Погрешности аттестованных значений ГСО с вероятностью 0,95 не превышают 0,03 %. Диапазон измерения массовой концентрации уксусного альдегида составляет от 0,8 до 1,8 мг/см³, массовой концентрации метилового эфира уксусной кислоты – от 0,5 до 1,5 мг/см³. Границы интервала возможной относительной погрешности результата анализа с вероятностью 0,95 равны для уксусного альдегида $\pm 1,2$ %, для метилового эфира уксусной кислоты – $\pm 1,3$ % при выполнении двух параллельных определений.

Большое значение для сохранения стабильного состава растворов этилового спирта в воде, содержащих перечисленные выше микропримеси, имеет упаковка образцов. Невозможно хранение этих растворов при комнатной температуре в незапаённых сосудах. Наши эксперименты показали, что состав растворов изменяется при повторном вскрытии сосуда за счёт летучести уксусного альдегида и метилового эфира уксусной кислоты.

Нами были исследованы возможности различных способов запайки ампул, содержащих материал СО. В табл. 2 приведены результаты специального исследования состава материала СО после вскрытия ампул, запаённых различными способами.

Экспериментальные данные показывают, что удовлетворительные результаты могут быть получены при использовании предварительно охлажденных в холодильнике стеклянных шприцев для разлива материала стандартного образца в ампулы, продувании 5-10 секунд очищенным и осушенным с помощью специальных ловушек аргоном, охлаждении ампул жидким азотом и быстрой запайке.

Стабильность аттестованных значений СО была проверена путем анализа материала опытной партии в течение двенадцати месяцев. В течение эксперимента материал опытной партии хранили в помещении при комнатной температуре в запаённых ампулах по 2 см³ в каждой. Один раз в месяц одну из ампул вскрывали и измеряли в растворе массовые концентрации уксусного альдегида, этилового эфира уксусной кислоты, метилового эфира уксусной кислоты, пропанола-1, бутанола-1, изобутилового и изоамилового спиртов, объемную долю метанола (%).

Таблица 2

Результаты анализа материала стандартных образцов спиртовых растворов из ампул, запаянных в различных условиях ($n = 7$, $P = 0,95$)

Компонент	Аттестованная характеристика	Значение аттестованной характеристики	Запайка на воздухе при комнатной температуре	Запайка на воздухе при температуре жидкого азота	Запайка в атмосфере аргона при температуре жидкого азота
Уксусный альдегид	Массовая концентрация, мг/дм ³	4	$\leq 0,1$	$3,7 \pm 0,20$	$3,9 \pm 0,21$
Метиловый эфир уксусной кислоты	Массовая концентрация, мг/дм ³	5	$4,1 \pm 0,22$	$4,7 \pm 0,25$	$5,0 \pm 0,27$
Этиловый эфир уксусной кислоты	Массовая концентрация, мг/дм ³	5	$4,4 \pm 0,23$	$4,9 \pm 0,26$	$4,9 \pm 0,26$
Пропанол-1	Массовая концентрация, мг/дм ³	2	$1,6 \pm 0,08$	$2,0 \pm 0,11$	$2,1 \pm 0,11$
Бутанол-1	Массовая концентрация, мг/дм ³	2	$1,8 \pm 0,09$	$1,9 \pm 0,10$	$2,0 \pm 0,11$
Изобутиловый спирт	Массовая концентрация, мг/дм ³	2	$1,8 \pm 0,09$	$1,8 \pm 0,09$	$1,9 \pm 0,10$
Изоамиловый спирт	Массовая концентрация, мг/дм ³	2	$1,9 \pm 0,10$	$1,9 \pm 0,10$	$2,0 \pm 0,11$
Изопропиловый спирт	Массовая концентрация, мг/дм ³	2	$1,5 \pm 0,08$	$1,8 \pm 0,09$	$1,9 \pm 0,10$
Метанол	Объемная доля, % об.	0.0015	$0,0013 \pm 0,0007$	$0,0015 \pm 0,00008$	$0,0015 \pm 0,00008$

Выводы

В результате проведенных исследований разработаны составы и технология изготовления комплекта стандартных образцов растворов уксусного альдегида, метилового и этилового эфиров уксусной кислоты, пропанола-1, бутанола-1, метанола, изоамилового, изопропилового и изобутилового спиртов в водно-спиртовой смеси (40 % по объему этилового спирта). Образцы прошли государственную метрологическую экспертизу и внесены в Реестр утвержденных типов государственных стандартных образцов как стандарт-

ные образцы состава раствора этанола в воде «ЭТАХРОМ» (комплект В1-В3) №7796-2000.

Комплект СО предназначен для метрологического обеспечения средств измерений и методик выполнения измерений содержания токсичных микропримесей при анализе водок, отгонов, полученных из окрашенных ликероводочных изделий, и изделий с ароматическими добавками газохроматографическим методом. СО расфасованы в стеклянные ампулы типа ШП-5 по ОСТ 64-2-485-85, изготовленные из стекла марки НС-1 по ГОСТ 19808-86.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ образцов алкогольной продукции как причины острого отравления / М.В.Белова, Ж.А.Лисовик, А.А.Колдаев, А.Е. Ключев // Тезисы докладов первой научно-практической конференции "Идентификация качества и безопасность алкогольной продукции. Пушкино, 1999.
2. Бурачевский И.И. Пути повышения качества водки и ликероводочных изделий // Тезисы докладов первой научно-практической конференции "Идентифи-

кация качества и безопасность алкогольной продукции". Пушкино, 1999.

3. СанПиН 2.33.2.560-96. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. Москва, 1997. 269 с.

4. Государственные стандартные образцы состава водок / С.С.Беднаржевский, Ю.С.Шафринский, Ю.В.Верясов, Г.Ю.Сажин, Д.П.Налобин. Новосибирск: Межрегиональная ассоциация "Сибирское соглашение". 1998. 28 с.

* * * * *